

Thiazolylpyrazolinones and their use for protecting technical materials

Thiazolylpyrazolinones and their use for protecting technical materials

Patent Number: US5703103

Publication date: 1997-12-30

Inventor(s): KUGLER MARTIN (DE); SASSE KLAUS (DE); HEUER LUTZ (DE); WACHTLER PETER (DE); SCHRAGE HEINRICH (DE)

Applicant(s):: BAYER AG (DE)

Requested Patent: DE4411235

Application Number: US19960716239 19960924

Priority Number(s): DE19944411235 19940331; WO1995EP01032 19950320

IPC Classification: A01N43/78 ; C07D417/04

EC Classification: C09D5/14, D06M16/00

EC Classification: C09D5/14 ; D06M16/00

Equivalents: AU2110195, EP0752989 (WO9526962), B1, ES2149372T,
JP9510982T, WO9526962

Abstract

PCT No. PCT/EP95/01032 Sec. 371 Date Sep. 24, 1996 Sec. 102(e) Date Sep. 24, 1996 PCT Filed Mar. 20, 1995 PCT Pub. No. WO95/26962 PCT Pub. Date Oct. 12, 1995 The present invention relates to novel thiazolylpyrazolinones, a process for their preparation and their use for the protection of technical materials.



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenl gungsschrift
⑯ DE 44 11 235 A 1

⑯ Int. Cl. 6:
C 07 D 417/12
C 07 D 417/14
A 01 N 43/56
A 01 N 43/78
C 09 D 5/14

// (C07D 417/12,277:54,231:16) (C07D 417/14,231:16,277:54,307:14,333:12)C07D 231/14,C07C 47/14,D06M 13/352,
C09K 5/00, C10M 135/36,C08J 11/06 (C08K 5/47,5:3445) C14C 9/00,B27K 3/34,D21H 21/36

⑯ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:
Heuer, Lutz, Dipl.-Chem. Dr., 47800 Krefeld, DE;
Wachtler, Peter, Dipl.-Chem. Dr., 51061 Köln, DE;
Kugler, Martin, Dipl.-Biol. Dr., 42799 Leichlingen, DE;
Schrage, Heinrich, Dipl.-Chem. Dr., 47800 Krefeld,
DE; Sasse, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 51467 Bergisch
Gladbach, DE

⑯ Thiazolylpyrazolinone

⑯ Die vorliegende Erfindung betrifft neue Thiazolylpyrazolinone, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zum Schutz von technischen Materialien.

DE 44 11 235 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08.95 508 040/280

50/32

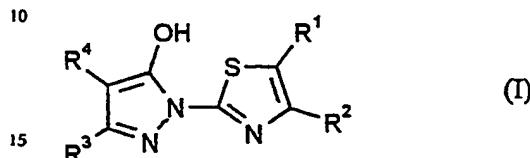
DE 44 11 235 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Thiazolylpyrazolinone, ein Verfahren zur ihrer Herstellung und ihre Verwendung zum Schutz von technischen Materialien.

5 Thiazolylpyrazolinone sind bekannt und werden z. B. in JP-2 149 617, Indian. J. Chem. 21 B, 869 (1982), Synth. Com 23, 1855 (1993), J. Heterocyclic Chem. 27, 865 (1990) und DD-1 50 203 beschrieben. Deren Verwendung zum Schutz von technischen Materialien ist jedoch noch nicht bekannt.

Gegenstand der Anmeldung sind neue Thiazolylpyrazolinonederivate der Formel



in der

R¹, R², R³ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Alkyl oder Halogen stehen und

20 R⁴ für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkyl (Cycloalkyl), Alkenyl (Cycloalkenyl), Alkoxy, Alkylthio, Aralkoxy, Aralkylthio, Aralkyl, Aryl, Hetaryl, Aryloxy, Hetaryloxy, Arylthio, Hetarylthio, Alkoxy carbonyl, Alkoxy carbonylalkyl, Cyanoalkyl steht, sowie deren Säure-additionsprodukte und Metallsalzkomplexe.

In der vorliegenden Anmeldung bedeutet:

25 Alkyl vorzugsweise geradkettiges oder verzweigtes, gegebenenfalls substituiertes Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, wie Me, Et, n-, i-Propyl, n-, i-, s- und tert.-Butyl, n-, i und tert.-Pentyl, n-Hexyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl oder n-Octadecyl oder ihre verzweigten Strukturisomeren.

Als Substituenten kommen vorzugsweise Halogen, wie Chlor und/oder Fluor in Frage.

30 Auch kann ein Alkylrest durch 1 bis 2 Heteroatomen wie Sauerstoff oder Schwefel, oder Atomgruppen wie N-Me, N-Et, -SO₂, -SO₂ unterbrochen sein, ohne daß sich seine Gesamtanzahl an Atomen ändert.

Alkenyl (+ Alkynyl) ist vorzugsweise wie Alkyl definiert, nur insofern geändert, daß mindestens eine und maximal drei C-C-Einfachbindung durch eine C-C-Doppel(Dreifach)bindung ersetzt wurde. Die Anzahl an C-Atomen beträgt mindestens drei und wird mit jeder weiteren Doppelbindung (Dreifachbindung), die hinzukommt um mindestens zwei C-Atome verlängert.

35 Cycloalkyl- und Cycloalkenylgruppen umfassen Cycloalkyl mit vorzugsweise 3 (5) bis 7 C-Atomen, wie beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cycloheptyl, Cyclopentyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclohexyl; bevorzugte substituierte Cycloalkylgruppen umfassen durch 1 bis 3 C₁–C₄-Alkylgruppen oder 1 bis 3 Halogenatomen, wie Chlor und/oder Fluor, substituiertes Cycloalkyl, wie beispielsweise Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, 1,3,3-Trimethylcyclohexyl, 3-Chlorcyclohexyl. Alkyl(cycloalkyl)- (und Alkyl(cycloalkenyl)-Gruppen) enthalten vorzugsweise 1 bis 6 C-Atome im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil und 3 (5) bis 7-Atome im Cycloalkyl/alkenyl-Teil; besonders (1-Cyclopropyl)methyl, (1-Cyclopentyl)methyl, (1-Cyclohexyl)methyl, (1-Cyclohexyl)methyl, (1-Cyclopropyl)methyl.

40 Alkoxy carbonyl steht für geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy carbonyl mit vorzugsweise 1 bis 6 C-Atomen im Alkoxyrest, wie beispielsweise Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- und i-Propoxycarbonyl, n-, i-, sek.- und tert.-Butoxycarbonyl, Hexoxycarbonyl. Analoges gilt für die Alkoxy carbonylalkylgruppen.

45 Aralkyl enthält vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 C-Atome im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil und vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl als Arylteil. Beispiele für solche Aralkylgruppen umfassen Benzyl, α -Methylbenzyl, α,α -Dimethylbenzyl, 2-Phenethyl, α - und β -Naphthylmethyl. Diese Aralkylreste können 50 1 bis 3 Substituenten aus der Reihe Halogen (insbesondere Chlor und/oder Fluor), Nitro, Cyano, gegebenenfalls halogeniertes C₁–C₄-Alkyl oder -Alkoxy, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluorchlormethyl, Difluormethyl, Trichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy und Difluormethoxy, gegebenenfalls halogeniertes C₁–C₄-Alkylmercapto, wie beispielsweise Methylmercapto, Trifluormethylmercapto, Difluorchlormethylmercapto tragen.

55 Unter dem Begriff Aryl ist unsubstituiertes oder substituiertes Aryl mit vorzugsweise 6 bis 12 C-Atomen im Arylteil zu verstehen. Bevorzugte Beispiele umfassen Phenyl, Biphenyl und Naphthyl. Die Arylgruppen können 1 bis 3 Substituenten aus der Reihe Halogen (insbesondere Chlor und/oder Fluor), C₁–C₆-Alkyl, -Alkoxy oder Thioalkoxy, Halogen-C₁–C₂-alkyl (wie Trifluormethyl, Difluormethyl), Cyano, Nitro, C₁–C₆-Alkoxy carbonyl oder Amino tragen.

60 Unter dem Begriff Alkoxy ist geradkettiges und verzweigtes Alkoxy mit vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 4 C-Atomen zu verstehen. Bevorzugte Beispiele umfassen Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, i-, sek.- und tert.-Butoxy, Pentoxy, Hexoxy, Heptoxy, Octoxy, Nonoxy und Decoxy. Die Alkoxygruppen können durch 1 bis 3 Halogenatome (Cl, F) substituiert sein, bevorzugt: O-CF₃, O-CHF₂, O-CF₂-O, O-CF₂-CF₂-O.

65 Alkylthio steht für geradkettiges oder verzweigtes Alkylthio mit vorzugsweise 1 bis 12 C-Atomen. Bevorzugte Beispiele umfassen Methylthio, Ethylthio, n- und i-Propylthio, n-, i-, sek.- und tert.-Butylthio, n-Pentylthio und seine Isomeren wie 1-, 2- und 3-Methyl-butylthio. Die Alkylthiogruppen können durch 1 bis 3 Halogenatome (vorzugsweise Chlor und/oder Fluor) substituiert sein; bevorzugte Beispiele hierfür sind Di- und Trifluormethylthio sowie Difluorchlormethylthio.

Aralkoxy enthält vorzugsweise 1 bis 6 C-Atome im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil und vorzugsweise Phenyl als Arylteil. Bevorzugte Beispiele sind Benzyloxy und Phenethoxy. Die Aralkoxygruppen können durch 1 bis 3 Halogenatome (vorzugsweise Chlor und/oder Fluor) oder durch eine C₁–C₄-Alkylgruppe substituiert sein.

Cyanoalkyl wie Alkyl (1 bis 6) nur mit Cyano-substituiert, bevorzugt endständig.

Hetaryl: Furanyl, Thienyl, Thiazolyl, Pyrazolyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Triazolyl, gegebenenfalls mit 1 bis 2 Halogenen oder Alkyl, Alkoxy oder Thioalkoxy-Substituenten.

Halogen: F, Cl, Br, I.

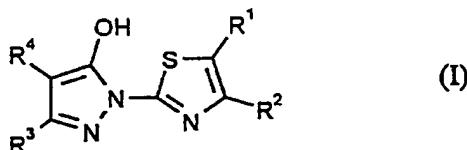
Aralkylthio enthält vorzugsweise 1 bis 6 C-Atome im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil und vorzugsweise Phenyl als Arylteil. Bevorzugtes Beispiel ist Benzylthio. Die Aralkylthiogruppen können durch 1 bis 3 Halogenatome (vorzugsweise Chlor und/oder Fluor) oder durch eine C₁–C₄-Alkylgruppe substituiert sein.

Aryloxy enthält vorzugsweise 1 bis 10 C-Atome im Arylteil. Bevorzugte Beispiele sind Phenoxy und Naphtoxy. Die Aryloxygruppen können durch 1 bis 3 Substituenten aus der Reihe Halogen (vorzugsweise Chlor und/oder Fluor), C₁–C₄-Alkyl, Halogen-C₁–C₂-alkyl (wie Di- und Trifluormethyl), Cyano, Nitro oder Amino tragen.

Arylthio enthält vorzugsweise 6 bis 10 C Atome im Arylteil. Bevorzugte Beispiele sind Phenylthio und Naphtylthio. Die Arylthiogruppen können die unter "Aryloxy" aufgezählten Substituenten tragen.

Bevorzugte Verbindungen für 1,ω-C₃–C₆-Alk(en)yenreste umfassen 1,3-Propylen, 1,4-Butylen und 1,4-Butadien(1,3)yen.

Verbindungen der Formel (I), worin



R¹, R², R³ Wasserstoff oder Methyl,
R⁴ gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Aralkyl oder Aryl bedeuten, sind bevorzugt.

Verbindungen der Formel (I), worin

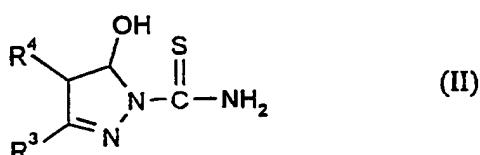
R¹ Wasserstoff,
R², R³ Wasserstoff oder Methyl,
R⁴ gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aryl bedeuten, sind besonders bevorzugt.

Verbindungen der Formel (I), worin

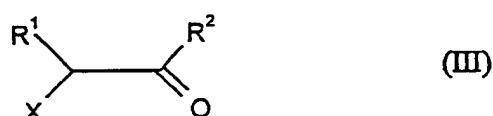
R¹, R² und R³ Wasserstoff,
R⁴ gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl
bedeuten, sind ganz besonders bevorzugt.

Die erfundungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) können als verschiedene (s. u.) Tautomere vorliegen, u. a. auch in ihrer tautomeren Pyrazol-5-on-Form.

Die neuen Thiazolylpyrazolinon-Derivate der Formel (I) werden erhalten, indem man Thiocarbamoylverbindungen der Formel (II)



in denen R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Verbindungen der Formel (III)



in denen R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben und X für eine Abgangsgruppe steht, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- bzw. Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt.

Die Thiocarbamoylpyrazolone der Formel (II) und das Verfahren zu ihrer Herstellung sind bekannt und werden z. B. in der JP-79/1 15 374, JP-79/1 19 031, J. Pesticide, Sci. 11 205–212 (1986), Arch. Pharm. 316 (1983) 2–6, Sci. Pharm. 51 (2) (1982) 167–172 und der EP-1 515 934 beschrieben.

Die Verbindungen der Formel (II) werden üblicherweise erhalten, indem man entsprechende α-Formylessigsäureester oder α-Formylessigsäureamid oder β-Ketoessigsäureester oder ein β-Ketoessigsäureamid mit gegeben-

nenfalls substituiertem Thiosemicarbazid umsetzt. Die zu verwendenden Formylsäureester werden nach verschiedenen, in der Literatur bekannten Wegen erhalten, so z. B. analog der in EP 417 597 oder DE 26 43 205 beschriebenen Methode der Hydroformylierung von α,β -ungesättigten Estern.

Die Verbindungen der Formel (III) sind ebenfalls bekannt oder nach allgemein bekannten Verfahren erhältlich.

Zur Erleichterung der Ringschlußreaktionen setzt man vorteilhafterweise Basen wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Kalium-tert.-butylat zu. Vorzugsweise setzt man die Base in etwa äquivalenten Menge zu.

Die Verfahren werden gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden; als Lösungsmittel haben sich vor allem Alkohole wie Ethanol oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol bewährt.

Die Verfahren sind innerhalb eines größeren Temperaturbereichs durchführbar. Für die zuerst ablaufende Thiosemicarbazontbildung wird bei Temperaturen von 20 bis 110°C, vorzugsweise zwischen 60 und 90°C gearbeitet. Die nach der Basenzugabe ablaufende Cyclokondensationsreaktion wird bei Temperaturen von 20 bis 100°C, vorzugsweise 20 bis 40°C, vorgenommen. Die Umsetzung der so erhaltenen Verbindungen der Formel (II) mit den Verbindungen der Formel (III) erfolgt dann bei Temperaturen von – 20 bis 50°C, vorzugsweise 0 bis 30°C.

Die Verbindungen der Formel (I) und (II) können nach bekannten Methoden aus den Reaktionsgemischen isoliert werden. Man geht im allgemeinen so vor, daß man die Reaktionsgemische vom Lösungsmittel befreit und den Rückstand mit wäßriger Salzsäure behandelt. Die dabei ausfallenden Verbindungen werden durch Absaugen abgetrennt. Es ist jedoch auch möglich, das Reaktionsgemisch unmittelbar in einen großen Überschuß verdünnter Salzsäure einzugeßen und die als Niederschlag sich abscheidenden Verbindungen abzufiltrieren.

Die Herstellung der erfundungsgemäßen Verbindungen (I) ist auch in einem Eintopfverfahren ohne Isolierung der Vorstufe der Formel (II) möglich.

Die Wirkstoffe der Formel (I) und die erfundungsgemäßen Mittel weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen praktisch eingesetzt werden. Die Wirkstoffe der Formel (I) und die erfundungsgemäßen Mittel sind zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen geeignet.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfundungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsfüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Anstrichmittel.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfundungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

Alternaria, wie Alternaria tenuis,
Aspergillus, wie Aspergillus niger,
Chaetomium, wie Chaetomium globosum,
Coniophora, wie Coniophora puetana,
Lentinus, wie Lentinus tigrinus,
Penicillium, wie Penicillium glaucum,
Polyporus, wie Polyporus versicolor,
Aureobasidium, wie Aureobasidium pullulans,
Sclerophoma, wie Sclerophoma pityophila,
Trichoderma, wie Trichoderma viride,
Escherichia, wie Escherichia coli,
Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa,
Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

Die Wirkstoffe der Formel (I) können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in übliche Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulat, Aerosole und Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylool, Toluol, Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen, oder Methylenechlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethyleketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler

Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z. B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talcum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnusschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nicht ionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z. B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Ligninsulfatblaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische, pulvige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) zum Schutz von Anstrichen gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen eingesetzt.

Unter Anstrich ist im vorliegenden Zusammenhang eine aus Anstrichstoffen hergestellte Beschichtung auf einem Untergrund zu verstehen. Der Anstrich kann mehr oder weniger in den Untergrund eingedrungen sein. Er kann aus einer oder mehreren Schichten bestehen und durch Verfahren wie Streichen, Spritzen, Tauchen, Fluten oder ähnliche Verfahren hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel (I) werden in die Anstrichmittel oder in Vorprodukte zur Herstellung der Anstrichmittel nach üblichen Methoden, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit den anderen Komponenten, eingearbeitet.

Erfindungsgemäße Anstrichmittel enthalten daher neben mindestens einem fungiziden Wirkstoff der Formel (I) allgemein übliche Anstrichkomponenten in z. B. flüssiger, pastöser oder pulverförmiger Form wie z. B.

- Farbmittel, wie Pigmente oder Farbstoffe, bevorzugt Pigmente. Beispielsweise genannt sei Titandioxid, Zinkoxid und Eisenoxid.
- Bindemittel, wie beispielsweise oxidativ trocknende Alkydharze, Vinylpolymerisate und Vinylcopolymerisate, Acrylpolymerisate und Acrylcopolymerisate, Kunststoffpulver, Novolacke, Aminoharze, Polyesterharze, Epoxidharze, Silikonharze, Isocyanatharze bevorzugt sind Vinylpolymerisate und Vinylcopolymerisate, Acrylpolymerisate und Acrylcopolymerisate und andere in Wasser verdünnbaren Anstrichstoffen verwendbare Bindemittel.

Daneben enthalten die Anstriche gegebenenfalls folgende Zusatzstoffe

- Füllstoffe, wie beispielsweise Schwerspat, Calcit, Dolomit und Talk,
- Lösemittel, wie beispielsweise Alkohole, Ketone, Ester, Glykolether und aliphatische sowie aromatische Kohlenwasserstoffe,
- sowie Verdickungs- und Thixotropiermittel, Dispergier- und Netzmittel, Trockenstoffe, Hautverhüttungsmittel, Verlaufmittel, Antischaummittel, Korrosionsinhibitoren, UV-Absorber, Duftstoffe, Antistatika, Frostschutzmittel.

Als Anstrichmittel bzw. Vorprodukte zur Herstellung von Anstrichmitteln seien vorzugsweise folgende genannt:

- Leime und Klebstoffe auf Basis der bekannten tierischen, pflanzlichen oder synthetischen Rohstoffe.
- Kunststoffdispersionen wie Latexdispersionen oder Dispersionen auf Basis anderer Polymere.
- Stärkelösungen, -dispersionen oder -slurries oder andere auf Basis von Stärke hergestellte Produkte wie z. B. Druckverdicker.
- Slurries anderer Rohstoffe wie Farbpigmente (z. B. Eisenoxidpigmente, Rußpigmente, Titandioxidpigmente) oder Slurries von Füllstoffen wie Kaolin oder Calciumcarbonat.
- Betonadditive beispielsweise auf Basis von Melasse oder Ligninsulfonaten.
- Bitumenemulsionen.
- Vor- und Zwischenprodukte der chemischen Industrie, z. B. bei der Farbstoffproduktion und -lagerung.
- Tinten oder Tuschen.
- Dispersionsfarben für die Anstrichindustrie.
- Schichten und Appreturen.

Die Wirksamkeit und das Wirkungsspektrum der Wirkstoffe der Formel (I) bzw. die daraus herstellbaren Mittel, Vorprodukte oder ganz allgemein Formulierungen kann erhöht werden, wenn gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Verbindungen, Fungizide, Bakterizide, Herbizide, Insektizide oder andere Wirkstoffe zur Vergrößerung des Wirkungsspektrums oder Erzielung besonderer Effekte wie z. B. des zusätzlichen Schutzes vor Insekten zugesetzt werden. Diese Mischungen können ein breiteres Wirkungsspektrum besitzen als die

erfindungsgemäßen Verbindungen.

In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d. h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten. Besonders günstige Mischungspartner sind z. B. die folgenden Verbindungen:

5 Triazole wie:
Amitrole, Azocyclotin, BAS 480F, Bitertanol, Difenoconazole, Fenbuconazole, Fenchlorazole, Fenethanil, Flu-
quinconazole, Flusilazole, Flutriafol, Imibenconazole, Isozofos, Myclobutanil, Metconazole, Epoxyconazole, Pa-
clobutrazol, Penconazole, Propiconazole, (\pm)-cis-1-(4-chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol, Te-
traconazole, Triadimefon, Triadimenol, Triapenthalol, Triflumizole, Triticonazole, Uniconazole sowie deren
Metallsalze und Säureaddukte.

10 Imidazole wie:
Imazalil, Pefurazoate, Prochloraz, Triflumizole, 2-(1-tert-Butyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-
2-ol, Thiazolcarboxanilide wie 2',6'-Dibromo-2-methyl-4-trifluoromethoxy-4'-trifluoromethyl-1,3-thiazole-5-car-
boxanilide, 1-Imidazolyl-1-(4'-chlorophenoxy)-3,3-dimethylbutan-2-on sowie deren Metallsalze und Säureadduk-
te.

15 Methyl(E)-2-[2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-t6-(2-thio-
midophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[6-(2-fluorophenoxy)pyrimidin-
4-yloxy]phenyl]3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[6-(2,6-difluorophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]3-me-
thoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[3-(pyrimidin-2-yloxy)phenoxy]phenyl]3-methoxyacrylate, me-
thyl(E)-2-[2-[3-(5-methylpyrimidin-2-yloxy)-phenoxy]phenyl]3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[3-(phenyl-sul-
fonyloxy)phenoxy]phenyl]3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[3-(4-nitrophenoxy)phenoxy]phenyl]3-methoxy-
acrylate, methyl(E)-2-[2-phenoxyphenyl]3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(3,5-dimethylbenzoyl)pyrrol-
1-yl]3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(3-methoxyphenoxy)phenyl]3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(2-phen-
ylethen-1-yl)-phenyl]3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(3,5-dichlorophenoxy)pyridin-3-yl]3-methoxyacryla-
te, methyl(E)-2-(2-(3-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)phenoxy)phenyl]3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-(2-[3-(alpha-
hydroxybenzyl)phenoxy]phenyl]3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-(2-(4-phenoxy)pyridin-2-yloxy)phenyl]3-me-
thoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(3-n-propyloxyphenoxy)phenyl]3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(3-isopropylol-
yphenoxy)phenyl]3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[3-(2-fluorophenoxy)phenoxy]phenyl]3-methoxyacrylate,
methyl(E)-2-[2-(3-ethoxyphenoxy)phenyl]3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(4-tert-butyl)pyridin-2-yloxy)phe-
nyl]3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[3-(3-cyanophenoxy)phenoxy]phenyl]3-methoxyacrylate, me-
thyl(E)-2-[2-(3-methylpyridin-2-yloxy)phenyl]3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[6-(2-methylphe-
noxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(5-bromopyridin-2-yloxy)phenyl]3-me-
thoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(3-iodopyridin-2-yloxy)phenoxy]phenyl]3-methoxyacrylate, me-
thyl(E)-2-[2-[6-(2-chloropyridin-3-yloxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]3-methoxyacrylate, (E),(E)methyl-2-[2-(5,6-di-
methylpyrazin-2-ylmethyl)oximinomethyl]phenyl]3-methoxyacrylate, (E)-methyl-2-[2-[6-(6-methylpyridin-
2-yloxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]3-methoxyacrylate, (E),(E)methyl-2-[2-(3-methoxyphenyl)methyloximinome-
thyl]phenyl]3-methoxyacrylate, (E)methyl-2-[2-(6-(2-azidophenoxy)-pyrimidin-4-yloxy)phenyl]3-methoxyacryla-
te, (E),(E)methyl-2-[2-[6-phenylpyrimidin-4-yl]-methyloximinomethyl]phenyl]3-methoxyacrylate, (E),(E)methyl-
2-[2-(4-chlorophenyl)-methyloximinomethyl]phenyl]3-methoxyacrylate, (E)methyl-2-[2-[6-(2-n-propylphe-
noxy)-1,3,5-triazin-4-yloxy]phenyl]3-methoxyacrylate, (E),(E)methyl-2-[2-(3-nitrophenyl)methyloximinome-
thyl]phenyl]3-methoxyacrylate;

35 Succinat-Dehydrogenase Inhibitoren wie:
Fenfuril, Furcarbanil, Cyclafluramid, Furmecyclox, Seedvax, Metsulfovax, Pyrocarbolid, Oxycarboxin, Shirlan
Mebenil (Mepronil), Benodanil, Flutolanil (Moncut);

40 45 Naphthalin-Derivate wie Terbinafine, Naftifine, Butenafine, 3-Chloro-7-(2-aza-2,7,7-trimethyl-oct-3-en-5-in);
Sulfenamide wie Dichlofluanid, Tolyfluanid, Folpet, Fluorfolpet; Captan, Captofol;
Benzimidazole wie Carbendazim, Benomyl, Furathiocarb, Fuberidazole, Thiophonatmethyl, Thiabendazole oder
deren Salze;

45 50 Morpholinderivate wie Tridemorph, Fenpropimorph, Falimorph, Dimethomorph, Dodemorph, Aldimorph, Fen-
propidin und ihre arylsulfonsäuren Salze, wie z. B. p-Toluolsulfonsäure und p-Dodecylphenyl-sulfonsäure;
Dithiocarbamate, Cufraneb, Ferbam, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Metam, Metiram, Thiram Zeneb, Ziram;
Benzthiazole wie 2-Mercaptobenzothiazol;

55 Benzamide wie 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamide;
Borverbindungen wie Borsäure, Borsäureester, Borax;

60 65 Formaldehyd und Formaldehydabspaltende Verbindungen wie Benzylalkoholmono-(poly)-hemiformal, Oxazolidine,
Hexa-hydro-S-triazine, N-Methylochloracetamid, Paraformaldehyd, Nitroprin, Oxolinsäure, Tecloftalam;
Tris-N-(cyclohexyldiazoniumdioxy)-aluminium, N-(Cyclo-hexyldiazoniumdioxy)tributylzinn bzw. K-Salze, Bis-
N-(cyclohexyldiazemumdioxy)-kupfer;
N-Methylisothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-methylisothiazolin-3-on, 4,5-Dichloro-N-octylisothiazolin-3-on, N-Octyl-
isothiazolin-3-on, 4,5-Trimethylen-isothiazolinone, 4,5-Benzisothiazolinone, N-Methylochloracetamid;

70 Aldehyde wie Zimtaldehyd, Formaldehyd, Glutardialdehyd, β -Bromzimtaldehyd;

75 Thiocyanate wie Thiocyanatometylthiobenzothiazol, Methylenbisthiocyanat, usw.

80 quartäre Ammoniumverbindungen wie Benzylidimethyltetradecylammoniumchlorid, Benzylidimethylodecylam-
moniumchlorid, Didecyldimethylammoniumchlorid;

85 90 Iodderivate wie Diiodmethyl-p-tolylsulfon, 3-Iod-2-propinyl-alkohol, 4-Chlorphenyl-3-iodpropargylformal,
3-Brom-2,3-diiod-2-propenylethylcarbamat, 2,3,3-Triiodallylalkohol, 3-Brom-2,3 diiod-2-propenylalkohol, 3-Iod-
2-propinyl-n-butylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-n-hexylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-cyclohexylcarbamat, 3-Iod-
2-propinyl-phenylcarbamat;

Phenolderivate wie Tribromphenol, Tetrachlorphenol, 3-Methyl-4-chlorphenol, 3,5-Dimethyl-4-chlorphenol, Phenoxyethanol, Dichlorphen, o-Phenylphenol, m-Phenylphenol, p-Phenylphenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze;

Mikrobiide mit aktivierter Halogengruppe wie Chloracetamid, Bronopol, Bronidox, Tectamer wie 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol, 2-Brom-4'-hydroxy-acetophenon, 2,2-Dibrom-3-nitril-propionamid, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, β -Brom- β -nitrostyrol;

Pyridine wie 1-Hydroxy-2-pyridinthion (und ihre Na-, Fe-, Mn-, Zn-Salze), Tetrachlor-4-methylsulfonylpyridin, Pyrimethanol, Mepanipyrim, Dipyridithion, 1-Hydroxy-4-methyl-6-(2,4,4-trimethylpentyl)-2(1H)-pyridin;

Metallseifen wie Zinn-, Kupfer-, Zinknaphtenat, -octoat, 2-ethylhexanoat, -oleat, -phosphat, -benzoat;

Metallsalze wie Kupferhydroxycarbonat, Natriumdichromat, Kaliumdichromat, Kaliumchromat, Kupfersulfat, Kupferchlorid, Kupferborat, Zinkfluorosilikat, Kupferfluorosilikat;

Oxide wie Tributylzinnoxid, Cu₂O, CuO, ZnO;

Dialkyldithiocarbamate wie Na- und Zn-Salze von Dialkyldithiocarbamaten, Tetramethylthiuramdisulfid, Kalium-N-methyl-dithiocarbamat;

Nitrile wie 2,4,5,6-Tetrachlorisophthalodinitril, Dinatrium-cyano-dithioimidocarbamat; 15

Chinoline wie 8-Hydroxychinolin und deren Cu-Salze;

Muochlorsäure, 5-Hydroxy-2(5H)-furanon;

4,5-Dichlorodithiazolinon, 4,5-Benzodithiazolinon, 4,5-Trimethylendithiazolinon, 4,5-Dichlor-(3H)-1,2-dithiol-3-on, 3,5-Dimethyl-tetrahydro-1,3,5-thiadiazin-2-thion, N-(2-p-Chlorbenzoyl-ethyl)-hexaminiumchlorid, Kalium-N-hydroxymethyl-N'-methyl-dithiocarbamat, 20

2-Oxo-2-(4-hydroxy-phenyl)acethydroximsäure-chlorid,

Phenyl-(2-chlor-cyan-vinyl)sulfon;

Phenyl-(1,2-dichlor-2-cyan-vinyl)sulfon;

Ag, Zn oder Cu-haltige Zeolithe allein oder eingeschlossen in polymere Wirkstoffe.

Ganz besonders bevorzugt sind Mischungen mit

Azaconazole, Bromuconazole, Cyroconazole, Dichlobutrazol, Diniconazole, Hexaconazole, Metconazole, Penconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Methyl-(E)-methoximino[α -(o-tolylxy)-o-tolyl]acetate, Methyl-(E)-2-[2-[6-(2-cyanphenoxy)-pyrimidin-4-yl-oxy]phenyl]-3-methoxyacrylat, Methfuroxam, Carboxin, Fenpiclonil, 4-(2,2-Difluoro-1,3-benzodioxol-4-yl)-1H-pyrrol-3-carbonitril, Butenafine, Imazalil, N-Methyl-isothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-methylisothiazolin-3-on, N-Octylisothiazolin-3-on, Benzisothiazolinone, N-(2-Hydroxypropyl)-amino-methanol, Benzylalkohol-(hemi)-formal, Glutaraldehyd, Omadine, Dimethyldicarbonat, und/oder 3-Iodo-2-propinyl-n-butylcarbamate. 25

Des weiteren werden auch gut wirksame Mischungen mit den folgenden Wirkstoffen hergestellt:

Fungizide: 35

Acypetacs, 2-Aminobutane, Ampropylfos, Anilazine, Benalaxy, Bupirimate, Chinomethionat, Chloroneb, Chlорzolinate, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezine, Dichloram, Diethofencarb, Dimethirimol, Diocab, Dithianon, Dodine, Drazoxolon, Edifenphos, Ethirimol, Etridiazole, Fenarimol, Fenitropan, Fentin acetate, Fentin Hydroxide, Ferimzone, Fluazinam, Fluromide, Flusulfamide, Flutriafol, Fosetyl, Fthalide, Furalaxy, Guazatine, Hymexazol, Iprobenfos, Iprodione, Isoprothiolane, Metalaxyl, Methasulfocarb, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadiyl, Perflurazoate, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Procymidone, Propamocarb, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenoxy, Pyroquilon, Quintozene, Tar Oils, Tecnazene, Thicyofen, Thiophanate-methyl, Tolclofos-methyl, Triazoxide, Trichlamide, Tricyclazole, Triforine, Vinclozolin.

Insektizide: 40

Phosphorsäureester wie Azinphos-ethyl, Azinphos-methyl, α -1-(4-Chlorphenyl)-4-(O-ethyl, S-propyl)phosphoryloxy-pyrazol, Chlorpyrifos, Coumaphos, Demeton, Demeton-S-methyl, Diazinon, Dichlorvos, Dimethoate, Ethoate, Ethoprophos, Etrimos, Fenitrothion, Fenthion, Heptenophos, Parathion, Parathion-methyl, Phosalone, Phoxim, Pirimiphos-ethyl, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Prothios, Sulfprofos, Triazophos und Trichlorphon; Carbamate wie Aldicarb, Bendiocarb, α -2-(1-Methylpropyl)-phenylmethylcarbamat, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Cloethocarb, Isoprocarb, Methomyl, Oxamyl, Pirimicarb, Promecarb, Propoxur und Thiodicarb; 50

Organosiliciumverbindungen, vorzugsweise Dimethyl(phenyl)silyl-methyl-3-phenoxybenzylether wie Dimethyl-(4-ethoxyphenyl)-silylmethyl-3-phenoxybenzylether oder

(Dimethylphenyl)-silyl-methyl-2-phenoxy-6-pyridylmethylether wie z. B. Dimethyl-(9-ethoxy-phenyl)-silylmethyl-2-phenoxy-6-pyridylmethylether oder -(Phenyl)-3-(3-phenoxyphenyl)-propyl](dimethyl)-silane wie z. B. (4-Ethoxyphenyl)-[3-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl-propyl]dimethyl-silan, Silafluofen; 55

Pyrethroide wie Allethrin, Alphamethrin, Bioresmethrin, Byfenthrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Decamethrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Alpha-cyano-3-phenyl-2-methylbenzyl-2,2-dimethyl-3-(2-chlor-2-trifluor-methylvinyl)cyclopropancarboxylat, Fenpropothrin, Fenfluthrin, Fenvalerate, Flucythrinate, Flumethrin, Fluvalinate, Permethrin, Resmethrin und Tralomethrin;

Nitroimine und Nitromethylene wie 1-[(6-Chlor-3-pyridinyl)-methyl]-4,5-dihydro-N-nitro-1H-imidazol-2-amin (Imidacloprid), N-[(6-Chlor-3-pyridyl)methyl]-N²-cyano-N¹-methylacetamide (NI-25);

Abamectin, AC 303, 630, Acephate, Acrinathrin, Alanycarb, Aldoxycarb, Aldrin, Amitraz, Azamethiphos, Bacillus thuringiensis, Phosmet, Phosphamidon, Phosphine, Prallethrin, Propaphos, Propetamphos, Prothoate, Pyraclofos, Pyrethrins, Pyridaben, Pyridafenthion, Pyriproxyfen, Quinalphos, RH-7988, Rotenone, Sodium fluoride, Sodium hexafluorosilicate, Sulfotep, Sulfuryl fluoride, Tar Oils, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetramethrin, O-2-tert-Butyl-pyrimidin-5-yl-o-isopropyl-phosphorothiate, Thi cyclam, Thiosfanox, Thiometon, Tralomethrin, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, Verticillium Lacanii, XMC, Xylcarb, Benfuracarb, Bensultap, Bifenthrin, Bioallethrin, MERbioallethrin (S)-cyclopentenyl isomer, Bromophos, 60

5

10

15

20

30

35

40

45

50

55

60

65

Bromophos-ethyl, Buprofezin, Cadusafos, Calcium Polysulfide, Carbophenothion, Cartap, Chinomethionat, Chlordane, Chlorfenvinphos, Chlorflauzuron, Chlormephos, Chloropicrin, Chlorpyrifos, Cyanophos, Beta-Cyfluthrin, Alpha-cypermethrin, Cyphenothrin, Cyroazine, Dazomet, DDT, Demeton-S-methylsulphon, Diafenthiuron, Dialifos, Dicrotophos, Disulfuron, Dineoseb, Deoxabenzofos, Diaxacarb, Disulfoton, DNOC, Em-
5 penthrin, Endosulfan, EPN, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Etofenprox, Fenobucarb, Fenoxycarb, Fensulfothion, Fipronil, Flucycloxuron, Flufenprox, Flufenoxuron, Fonofos, Formetanate, Formothion, Fosmethilan, Furathiocarb, Heptachlor, Hexaflumuron, Hydramethylnon, Hydrogen Cyanide, Hydroprene, IPSP, Isazofos, Isofenphos, Isoprothiolane, Isoxathion, Iodfenphos, Kadethrin, Lindane, Malathion, Mecarbarn, Mephosfolan, Mercurous, chloride, Metam, Metarthizium, anisopliae, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methoprene, Methoxychlor, Methyl isothiocyanate, Metholcarb, Mevinphos, Monocrotophos, Naled, Neodiprion sertifer NPV, Nicotine, Omethoate, Oxydemeton-methyl, Pentachlorophenol, Petroleum oils, Phenothrin, Phenthate, Phorate;

Molluscicide:

Fentinacetate, Metaldehyde, Methiocarb, Niclosamide, Thiodicarb, Trimethacarb.

15 Algicide:

Coppersulfate, Dichlororphen, Endothal, Fentinacetate, Quinoclamine.

Herbicide:

acetochlor, acifluorfen, aclonifen, acrolein, alachlor, alloxydim, ametryn, amidosulfuron, amitrole, ammonium sulfamate, anilofos, asulam atrazine, aziprotryne, benazolin, benfluralin, benfuresate, bensulfuron, bensulfide, bentazone, benzofencap, benzthiazuron, bifenox, bilanafos, borax, dichlorprop, dichlorprop-P, diclofop, diethyl, difenoxuron, difenzoquat, diflufenican, dimefuron, dimepiperate, dimethachlor, dimethametryn, dimethipin, dimethyl arsinic acid, dinitramine, dinoseb, dinoseb acetate, dinoseb, bromacil, bromobutide, bromofeno-
20 xim, bromoxynil, butachlor, butamifos, fuenachlor, butralin, butylate, carbetamide, CGA 184927, chlormethoxyfen, chloramben, chlorbromuron, chlorbutam, chlorfurenol, chloridazon, chlorimuron, chlornitrofen, chloroacetic acid, achloropicrin, chlorotoluron, chloroxuron, chlorprepham, chlorsulfuron, chlorthal, chlorthiamid, cinnmethylin, cinofuluron, clethodim, clomazone, clomeprop, clopyralid, cyanamide, cyanazine, dinoseb acetate, dinoterb, diphenamid, dipropetryn, diquat, dithiopyr, diduron, DNOC, PPX-A 788, DPX-E96361, DSMA, eglazine, endothal, EPTC, esprocarb, ethafluralin, ethidimuron, ethofumesate, fenoxaprop, fenoxaprop-P, fenuron, flamprop, flamprop-M, flazasulfuron, fluazifop, fluazifop-P, fluchloralin, flumeturon, fluoroglycofen, fluoronitrofen, fluprop-
25 anate, flurenol, fluridone, flurochloridone, fluoroxypr, cycloate, cycloxydim, 2,4-D, daimuron, dalapon, dazomet, 2,4-DB, desmedipham, desmetryn, dicamba, dichlorbenil, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxapryifop, lactofen, lenacil, linuron, LS830556, MCPA, MCPA-thioethyl, MCPB, mecoprop, mecoprop P, mefenacet, mefluide, metam, metamitron, metazachlor, methabenzthiazuron, methazole, methoproptryne, methylidymron, methylisothiocyanate, metabromuron, fomesafen, fosamine, furyloxyfen, glufosinate, glyphosate, haloxyfop, hexazinone, imazamethabenz, imazapyr, imazaquin, imazethapyr, ioxynil, isopropalin, propyzamide, prosulfocab, pyrazolynate, pyrazol sulfuron, pyrazoxyfen, pyributicarb, pyridate, quinclorac, quinmerac, quinoclamine, quizalofop, quizalofop-P, S-23 121, sethoxydim, sifuron, simazine, simetryn, SMY 1500, sodium chlorate, sulfometuron, tar oils, TCA, metolachlor, metoxuron, metribzin, metsulfuron, molinate, monalide, monolinuron, MSMA, naproanilide, napropamide, naptalam, neburon, nicosulfuron, nipyraclofen, norflurazon, orbencarb, oaryzalin, oxadiazon, oxyfluorfen, paraquat, pebulate, pendimethalin, pentachlorophenol, pentaachlor, petroleum oils, phenmedipham, picloram, piperophos, pretilachlor, primisulfuron, prodiame, proglazine, propmeton, prometryn, propachlor, tebutam, tebutiuron, terbacil, terbumeton, terbutylazine, terbutryn, thiazafluron, thifensulfuron, thiobencarb, thiocarbazil, tioclorim, tralkoxydim, tri-allate, triasulfuron, tribenzuron, triclopyr, tridiphane, trietazine, trifluralin, IBI-C48 74 vernolate, propanil, propaquizafop, propazine, prophan.

45 Die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in diesen Wirkstoffkombinationen können in relativ großen Bereichen variiert werden.

Vorzugsweise erhalten die Wirkstoffkombinationen den Wirkstoff zu 0,1 bis 99,9%, insbesondere zu 1 bis 75%, besonders bevorzugt 5 bis 50%, wobei der Rest zu 100% durch einen oder mehrere der obengenannten Mischungspartner ausgefüllt wird.

50 Die zum Schutz der technischen Materialien verwendeten mikrobiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den Wirkstoff bzw. die Wirkstoffkombination in einer Konzentration von 0,01 und 95 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 60 Gew.-%.

55 Die Anwendungskonzentrationen der zu verwendenden Wirkstoffe bzw. der Wirkstoffkombinationen richtet sich nach der Art und dem Vorkommen der zu bekämpfenden Mikroorganismen sowie nach der Zusammensetzung des zu schützenden Materials. Die optimale Einsatzmenge kann durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen liegen die Anwendungskonzentrationen im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das zu schützende Material.

60 Die erfundungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel ermöglichen in vorteilhafter Weise, die bisher verfügbaren mikrobiziden Mittel durch effektivere zu ersetzen. Sie zeigen eine gute Stabilität und haben in vorteilhafter Weise ein breites Wirkungsspektrum.

65 Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Verdeutlichung der Erfindung. Die Erfindung ist nicht auf die Beispiele beschränkt.

Herstellungsbeispiele

65

Beispiel 1 (Vorstufe der Formel (II))

10,3 g (0,06 Mol) α -Formyl-hexansäureethylester und 5,5 g (0,06 Mol) Thiosemicarbazid werden in 200 ml

Ethanol vorgelegt und 3 Stunden bei 80°C gerührt.

Dann wird auf Raumtemperatur gebracht und unter Röhren 6,9 g Kalium-tert.-butylat zugegeben, um danach 4 Stunden bei Raumtemperatur weiterzurühren. Anschließend wird der Kolbeninhalt in ein Gemisch aus 800 ml Wasser und 50 ml conc. Salzsäure eingerührt und der erhaltene Niederschlag abgesaugt. Nach gründlichem Waschen mit Wasser wird das Produkt im Trockenschränk bis zur Gewichtskonstanz belassen. Durch Umkristallisieren aus Ethanol kann die Verbindung gereinigt werden.

5

Ausbeute: 9,4 g (80,3% d. Th.)

Fp.: 139—141°C

(Endstufe der Formel (I))

10

47,1 g (0,236 mol) der Vorstufe in 450 ml Tetrahydrofuran werden bei 25°C mit 26,48 g (0,236 mol) Kalium-tert-butylat versetzt. Nach Kühlen auf 0°C werden 30 ml 50% Chloracetaldehyd zugetropft und 16 Stunden bei 25°C gerührt. Nach Eingießen in 750 ml 10% HCl wird mit Methylenechlorid extrahiert, getrocknet, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand mit Diisopropylether verrührt.

15

Man erhält 26,1 g der Zielverbindung 1/007 vom Schmelzpunkt 89 bis 91°C. Rekristallisation erhält den Schmelzpunkt auf 91°C.

Analog Beispiel 1 und gemäß den allgemeinen Beschreibungen werden die folgenden Verbindungen der Formel (I) erhalten, dabei ist es auch möglich, die Aufarbeitung der Vorstufe direkt und unter Einsparung der Base die Endstufe herzustellen:

20

25

30

35

40

45

50

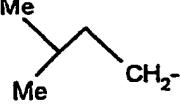
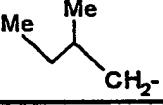
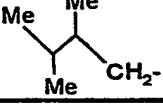
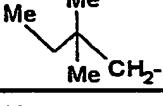
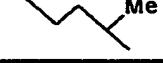
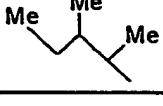
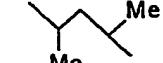
55

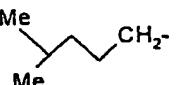
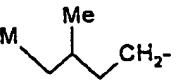
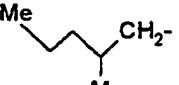
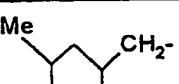
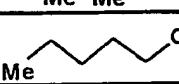
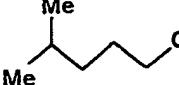
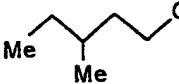
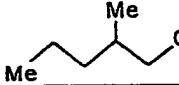
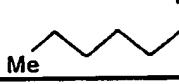
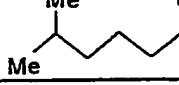
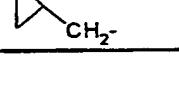
60

65

Tabelle 1

 $R^1 = R^2 = R^3 = H$

	Bsp.-Nr.	R^4	Fp.
5	1	H-	
10	2	Me-	
15	3	Et-	
20	4	n-Pr-	
25	5	i-Pr-	
30	6	c-Pr-	
35	7	n-Bu-	
40	8	i-Bu	
45	9	s-Bu-	
50	10	t-Bu-	
55	11	n-C ₅ H ₄	
60	12		
65	13		
70	14		
75	15		
80	16		
85	17		
90	18		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
19		5
20		10
21		15
22		20
23		25
24		30
25		35
26		40
27		45
28		50
29		55
30		60
31		65

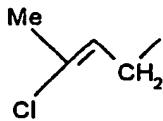
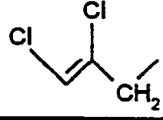
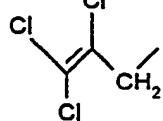
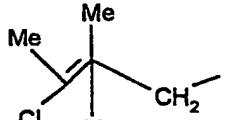
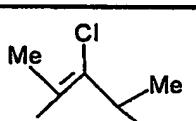
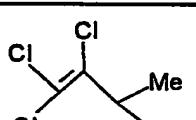
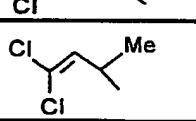
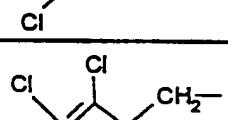
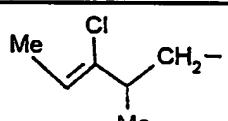
Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
32		
33		
34		
35	NC-CH ₂ -CH ₂ -	
36	CF ₃ -	
37	CF ₃ -CF ₂ -	
38	CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -	
39	CF ₂ -CF ₂ -CH ₂ -	
40	CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -CH ₂ -	
41		134-135°C
42		
43		
44		
45		
46		
47		

55

60

65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
48		5
49		10
50		15
51		20
52		25
53		30
54		35
55		40
56		45
57		50
58		55
59		60
		65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
5		
60		
10		
15		
20		
25		
30		
35		
40		
45		
50		
55		

60

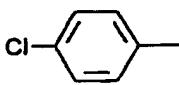
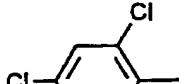
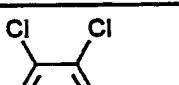
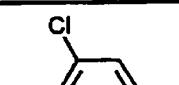
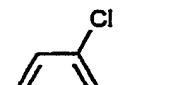
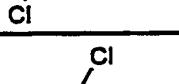
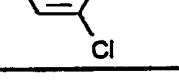
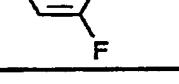
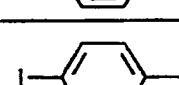
65

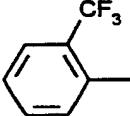
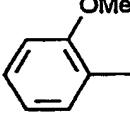
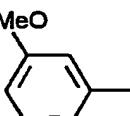
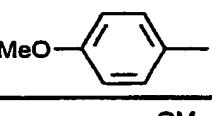
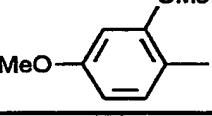
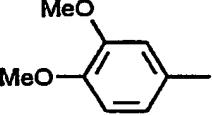
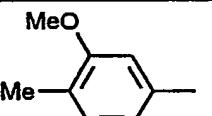
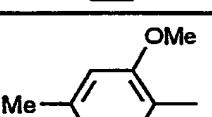
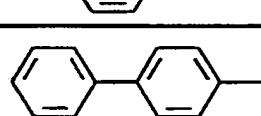
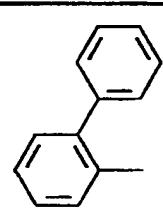
Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
70		5
71		10
72		15
73		20
74		25
75		30
76		35
77		40
78	n-C ₇ H ₁₅	
79	n-C ₈ H ₁₇	
80	n-C ₉ H ₁₉	
81	n-C ₁₀ H ₂₁	
82	n-C ₁₁ H ₂₃	
83	n-C ₁₂ H ₂₅	
84	n-C ₁₃ H ₂₇	
85		50
86		55

60

65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
5 87		
10 88		
15 89		
20 90		
25 91		
30 92		
35 93		
40 94		
45 95		
50 96		
55 97		
60 98		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
99		5
100		10
101		15
102		20
103		25
104		30
105		35
106		40
107		45
108		50
		55
		60
		65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
109		
110		
111		
112		
113		
114		
115		
116		
117		
118		

60

65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Ep.	
119		—	5
120		—	10
121		—	15
122		—	20
123		—	25
124		—	30
125		—	35
126		—	40
127		—	45
		—	50
		—	55
		—	60
		—	65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
128		
129		
130		
131		
132		
133		
134		
135		
136		

55

60

65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.	
137			5
138			10
139			15
140			20
141			25
142			30
143			35
144			40
145			45
			50
			55
			60

65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
5 146		-
10 147		
15 148		
20 149		
25 150		

50

55

60

65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.	
151			5
152			10
153			15
154			20
155			25
156			30
157			35
158			40
159			45
160			50
161			55
162			60
163	Me-O-		
164	Et-O-		
165	n-Pr-O-		
166	n-Bu-O-		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
167	Me-S-CH ₂ -	
168	Et-S-CH ₂ -	
169	n-Pr-S-CH ₂ -	
170	n-Bu-S-CH ₂ -	
171	i-Pr-S-CH ₂ -	
172	n-C ₅ H ₄ -S-CH ₂ -	
173	Me-S-(CH ₂) ₂ -	
174	Et-S-(CH ₂) ₂ -	
175	n-Pr-S-(CH ₂) ₂ -	
176	n-Bu-S-(CH ₂) ₂ -	
177	Me-O-CH ₂ -	
178	Et-O-CH ₂ -	
179	n-Pr-O-CH ₂ -	
180	n-Bu-O-CH ₂ -	
181	n-Pr-O-CH ₂ -	
182	n-C ₅ H ₄ -O-CH ₂ -	
183	Me-O-(CH ₂) ₂ -	
184	Et-O-(CH ₂) ₂ -	
185	n-Pr-O-(CH ₂) ₂ -	
186	n-Bu-O-(CH ₂) ₂ -	
187	Ph-S-CH ₂ -	
188	Ph-O-CH ₂ -	
189	Ph-CH ₂ -S-CH ₂ -	
190	Ph-CH ₂ -O-CH ₂ -	
191		
192		

60

65

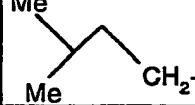
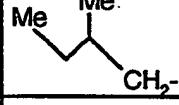
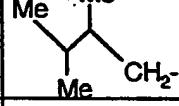
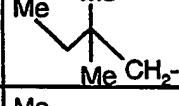
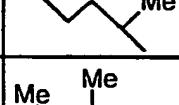
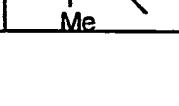
Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
193		5
194		10
195		15
196		20
197		25
198		30
199		
200		200°C Zers.
201		40
202		45
203		50

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
204		55
205	n-C ₁₇ H ₃₉	60

Tabelle II

 $R^1 = R^3 = H, R^2 = Me$

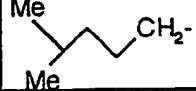
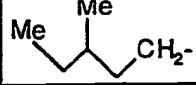
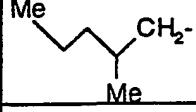
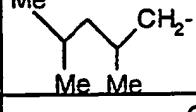
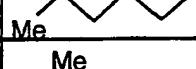
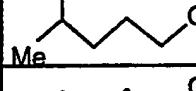
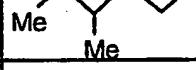
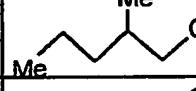
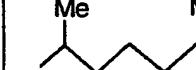
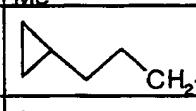
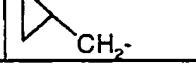
5

Bsp.-Nr.	R^4	Fp.
206	H-	
207	Me-	
208	Et-	
209	n-Pr-	
210	i-Pr-	
211	c-Pr-	
212	n-Bu-	
213	i-Bu	
214	s-Bu-	
215	t-Bu-	
216	n-C ₅ H ₄	
217		
218		
219		
220		
221		
222		
223		

55

60

65

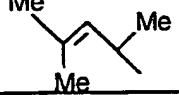
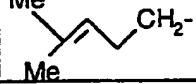
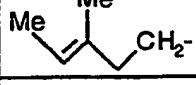
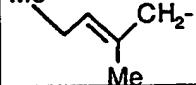
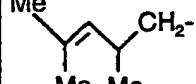
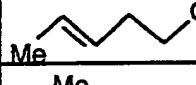
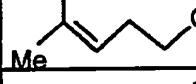
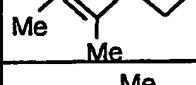
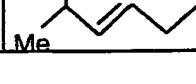
Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
224		5
225		10
226		15
227		20
228		25
229		30
230		35
231		40
232		45
233		50
234		55
235		60
236		65

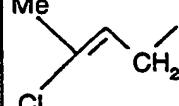
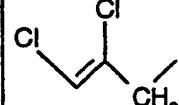
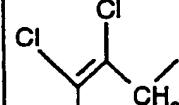
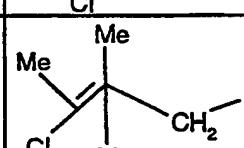
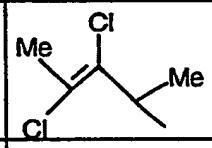
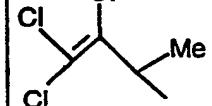
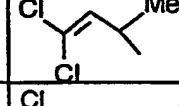
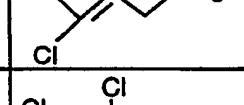
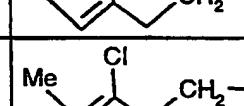
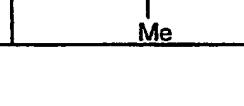
Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
237		
238		
239		
240	NC-CH ₂ -CH ₂ -	
241	CF ₃ -	
242	CF ₃ -CF ₂ -	
243	CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -	
244	CF ₃ -CF ₂ -CH ₂ -	
245	CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -CH ₂ -	
246		
247		
248		
249		
250		
251		
252		

55

60

65

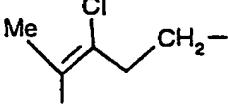
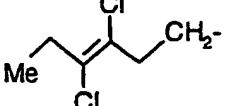
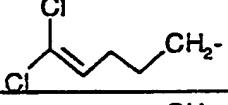
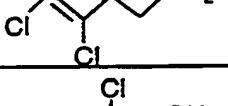
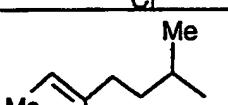
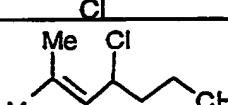
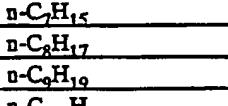
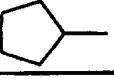
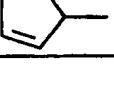
Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
253		5
254		10
255		15
256		20
257		25
258		30
259		35
260		40
261		45
262		50
263		55
264		60
		65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
265		
266		
267		
268		
269		
270		
271		
272		
273		
274		

55

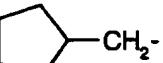
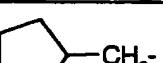
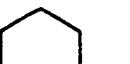
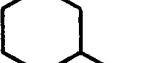
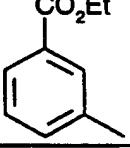
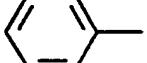
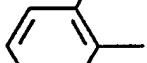
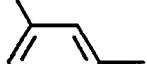
60

65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
275		5
276		10
277		15
278		20
279		25
280		30
281		35
282		40
283	n-C ₁₅ H ₃₂	
284	n-C ₁₆ H ₃₄	
285	n-C ₁₇ H ₃₆	
286	n-C ₁₈ H ₃₈	
287	n-C ₁₉ H ₄₀	
288	n-C ₂₀ H ₄₂	
289	n-C ₂₁ H ₄₄	
290		50
291		55

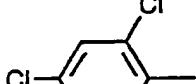
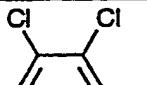
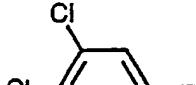
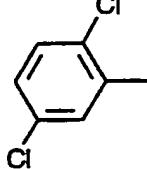
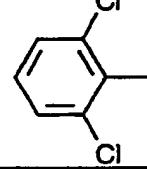
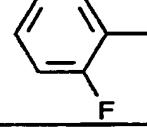
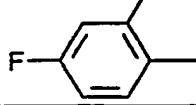
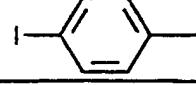
60

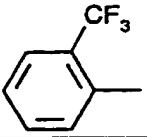
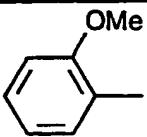
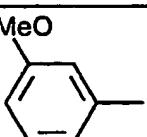
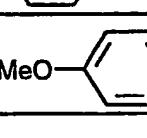
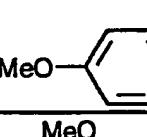
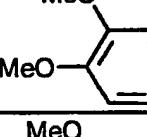
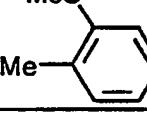
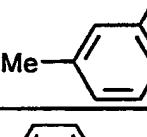
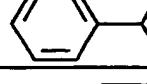
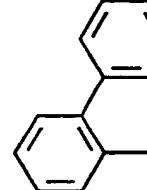
65

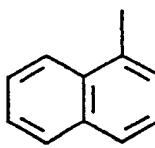
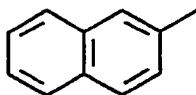
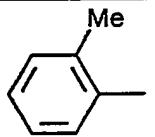
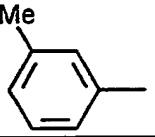
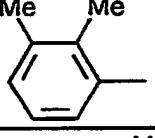
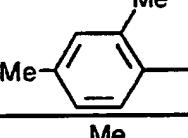
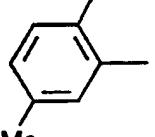
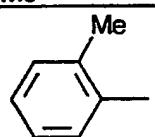
Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
292		
293		
294		
295		
296		
297		
298		
299		
300		
301		
302		
303		

60

65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.	
304		—	5
305		—	10
306		—	15
307		—	20
308		—	25
309		—	30
310		—	35
311		—	40
312		—	45
313		—	50
		—	55
		—	60
		—	65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
5 314		
10 315		
15 316		
20 317		
25 318		
30 319		
35 320		
40 321		
45 322		
50 323		
55		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
324		5
325		10
326		15
327		20
328		25
329		30
330		35
331		40
332		45
		50
		55

60

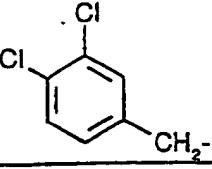
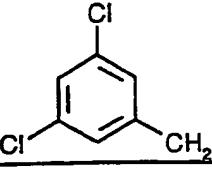
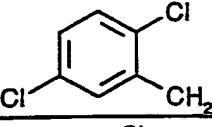
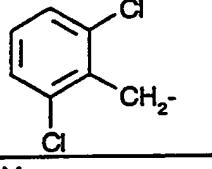
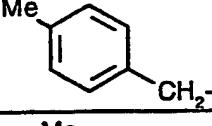
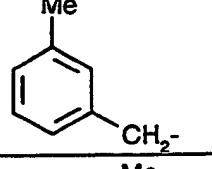
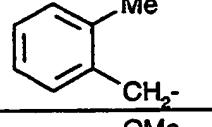
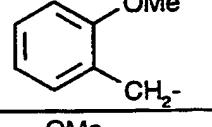
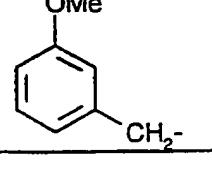
65

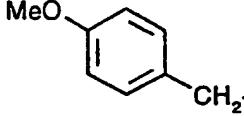
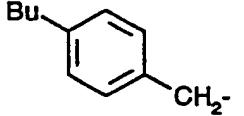
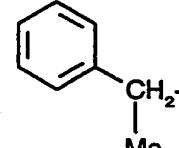
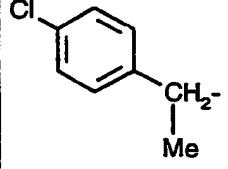
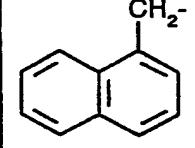
Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
5	333	
10	334	
15	335	
20	336	
25	337	
30	338	
35	339	
40	340	
45	341	

55

60

65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.	
342			5
343			10
344			15
345			20
346			25
347			30
348			35
349			40
350			45
			50
			55
			60
			65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
5 351	MeO 	
10 352	Bu 	
15 353		
20 354	Cl 	
25 355		

50

55

60

65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
356		5
357		10
358		15
359		20
360		25
361		30
362		35
363		40
364		45
365		50
366		55
367		60
368	Me-O-	
369	Et-O-	
370	n-Pr-O-	
371	n-Bu-O-	

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
372	Me-S-CH ₂ -	
5 373	Et-S-CH ₂ -	
374	n-Pr-S-CH ₂ -	
10 375	n-Bu-S-CH ₂ -	
376	i-Pr-S-CH ₂ -	
15 377	n-C ₅ H ₄ -S-CH ₂ -	
378	Me-S-(CH ₂) ₂ -	
15 379	Et-S-(CH ₂) ₂ -	
380	n-Pr-S-(CH ₂) ₂ -	
20 381	n-Bu-S-(CH ₂) ₂ -	
382	Me-O-CH ₂ -	
25 383	Et-O-CH ₂ -	
384	n-Pr-O-CH ₂ -	
25 385	n-Bu-O-CH ₂ -	
386	n-Pr-O-CH ₂ -	
30 387	n-C ₅ H ₄ -O-CH ₂ -	
388	Me-O-(CH ₂) ₂ -	
35 389	Et-O-(CH ₂) ₂ -	
390	n-Pr-O-(CH ₂) ₂ -	
391	n-Bu-O-(CH ₂) ₂ -	
392	Ph-S-CH ₂ -	
40 393	Ph-O-CH ₂ -	
394	Ph-CH ₂ -S-CH ₂ -	
45 395	Ph-CH ₂ -O-CH ₂ -	
45 396		
50 397		
55		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
398		5
399		10
400		15
401		20
402		25
403		30
404		35
405		200°C Zers.
406		40
407		45
408		50

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
409		55
410	n-C ₁₇ -H ₃₉	60

Tabelle III

 $R^1 = R^2 = Me, R^3 = H$

5

10

15

20

25

30

35

40

45

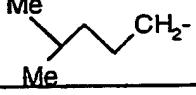
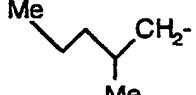
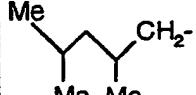
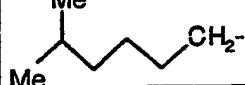
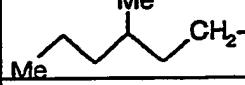
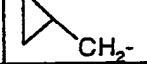
50

55

60

65

Bsp.-Nr.	R^4	Fp.
411	H-	
412	Me-	
413	Et-	
414	n-Pr-	
415	i-Pr-	
416	c-Pr-	
417	n-Bu-	
418	i-Bu	
419	s-Bu-	
420	t-Bu-	
421	n-C ₅ H ₄	
422		
423		
424		
426		
426		
427		
428		

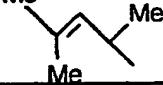
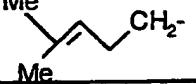
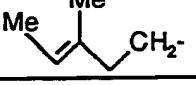
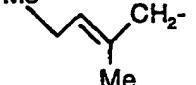
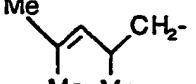
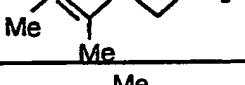
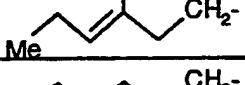
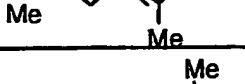
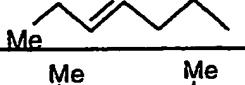
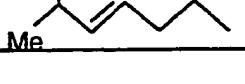
Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
429		5
430		10
431		15
432		20
433		25
434		30
435		35
436		40
437		45
438		50
439		55
440		60
441		65

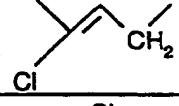
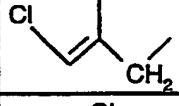
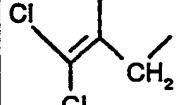
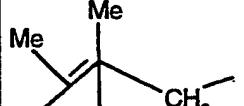
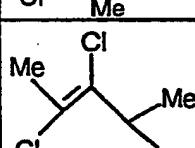
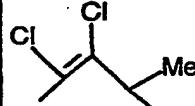
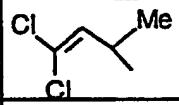
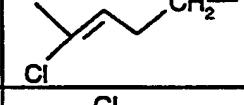
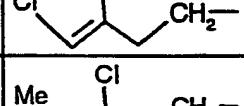
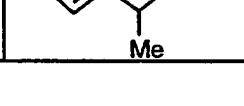
Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
442		
443		
444		
445	NC-CH ₂ -CH ₂ -	
446	CF ₃ -	
447	CF ₃ -CF ₂ -	
448	CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -	
449	CF ₂ -CF ₂ -CH ₂ -	
450	CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -CH ₂ -	
451		
452		
453		
454		
455		
456		
457		

55

60

65

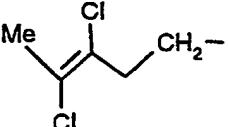
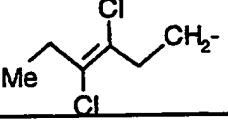
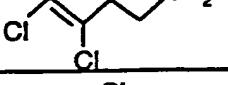
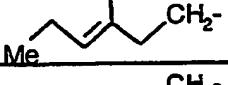
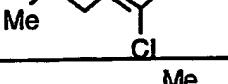
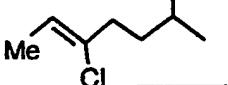
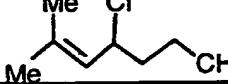
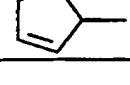
Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
458		5
459		10
460		15
461		20
462		25
463		30
464		35
465		40
466		45
467		50
468		55
469		60

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
470		
471		
472		
473		
474		
475		
476		
477		
478		
479		

55

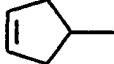
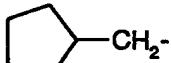
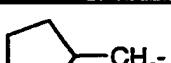
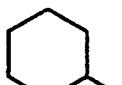
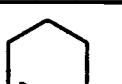
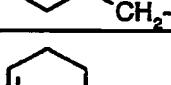
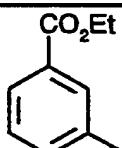
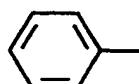
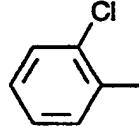
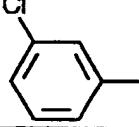
60

65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
480		5
481		10
482		15
483		20
484		25
485		30
486		35
487		40
488	n-C ₁₅ H ₃₂	
489	n-C ₁₆ H ₃₄	
490	n-C ₁₇ H ₃₆	
491	n-C ₁₈ H ₃₈	
492	n-C ₁₉ H ₄₀	
493	n-C ₂₀ H ₄₂	
494	n-C ₂₁ H ₄₄	
495		50
496		55

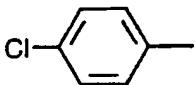
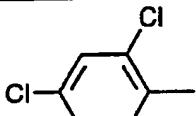
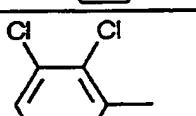
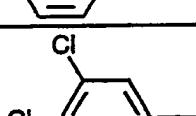
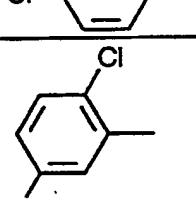
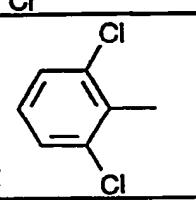
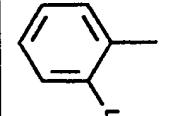
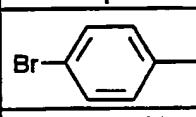
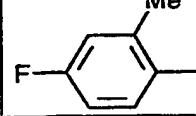
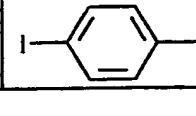
60

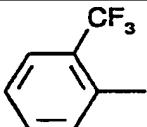
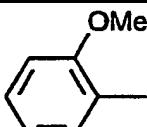
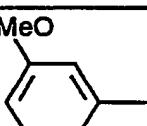
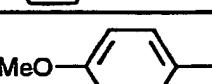
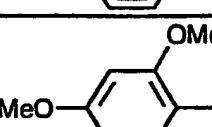
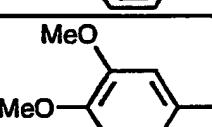
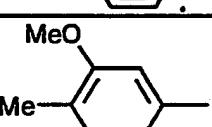
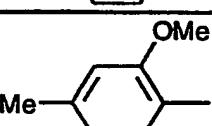
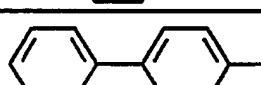
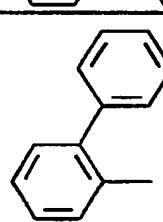
65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
497		
498		
499		
500		
501		
502		
503		
504		
505		
506		
507		
508		

60

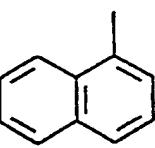
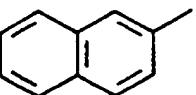
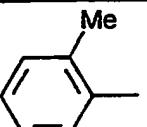
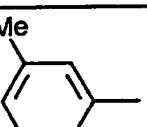
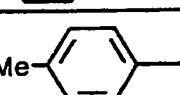
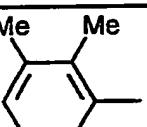
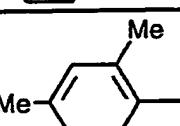
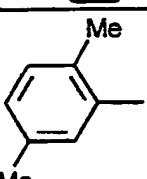
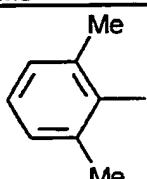
65

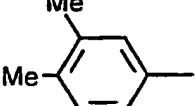
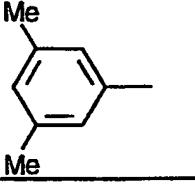
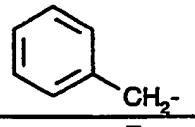
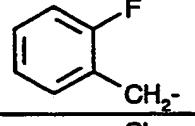
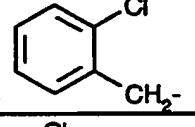
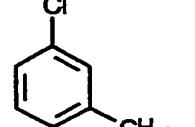
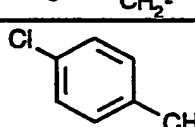
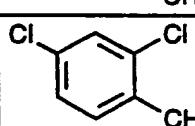
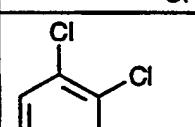
Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.	
509			5
510			10
511			15
512			20
513			25
514			30
515			35
516			40
517			45
518			50
			55
			60
			65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
5	519	
10	520	
15	521	
20	522	
25	523	
30	524	
35	525	
40	526	
45	527	
50	528	

60

65

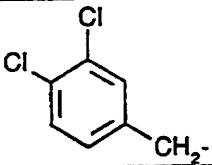
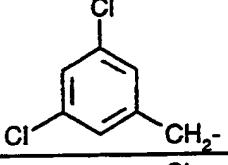
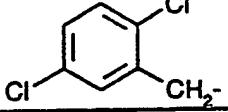
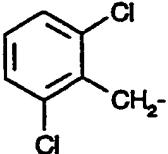
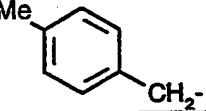
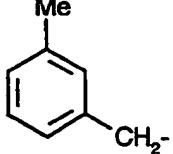
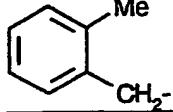
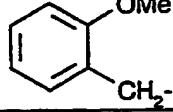
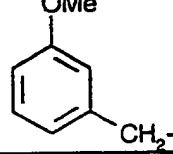
Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
529		5
530		10
531		15
532		20
533		25
534		30
535		35
536		40
537		45
		50
		55
		60
		65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
5	538 	
10	539 	
15	540 	
20	541 	
25	542 	
30	543 	
35	544 	
40	545 	
45	546 	
50		

55

60

65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.	
547			5
548			10
549			15
550			20
551			25
552			30
553			35
554			40
555			45
			50
			55
			60
			65

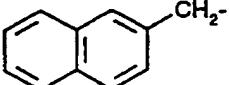
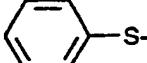
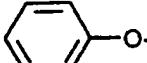
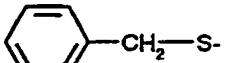
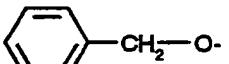
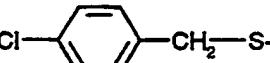
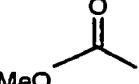
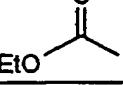
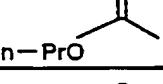
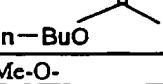
Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
556		
557		
558		
559		
560		

50

55

60

65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.	
561			5
562			10
563			15
564			20
565			25
566			30
567			35
568			40
569			45
570			50
571			55
572			60
573	Me-O-		
574	Et-O-		
575	n-Pr-O-		
576	n-Bu-O-		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
577	Me-S-CH ₂ -	
578	Et-S-CH ₂ -	
579	n-Pr-S-CH ₂ -	
580	n-Bu-S-CH ₂ -	
581	i-Pr-S-CH ₂ -	
582	n-C ₅ H ₄ -S-CH ₂ -	
583	Me-S-(CH ₂) ₂ -	
584	Et-S-(CH ₂) ₂ -	
585	n-Pr-S-(CH ₂) ₂ -	
586	n-Bu-S-(CH ₂) ₂ -	
587	Me-O-CH ₂ -	
588	Et-O-CH ₂ -	
589	n-Pr-O-CH ₂ -	
590	n-Bu-O-CH ₂ -	
591	n-Pr-O-CH ₂ -	
592	n-C ₅ H ₄ -O-CH ₂ -	
594	Me-O-(CH ₂) ₂ -	
595	Et-O-(CH ₂) ₂ -	
596	n-Pr-O-(CH ₂) ₂ -	
596	n-Bu-O-(CH ₂) ₂ -	
597	Ph-S-CH ₂ -	
598	Ph-O-CH ₂ -	
599	Ph-CH ₂ -S-CH ₂ -	
600	Ph-CH ₂ -O-CH ₂ -	
601		
602		

60

65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
603		5
604		10
605		15
606		20
607		25
608		30
609		35
610		40
611		45
612		50
613		55

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
614		60
615	n-C ₁₇ -H ₃₉	65

Tabelle IV

 $R^1 = R^2 = R^3 = Me$

5

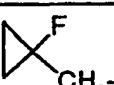
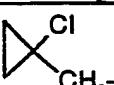
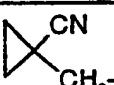
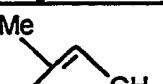
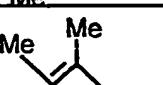
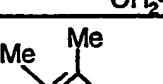
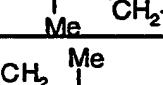
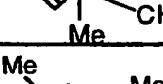
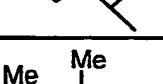
	Bsp.-Nr.	R^4	Fp.
	616	H-	
10	617	Me-	
	618	Et-	
	619	n-Pr-	
15	620	i-Pr-	
	621	c-Pr-	
20	622	n-Bu-	
	623	i-Bu	
	624	s-Bu-	
25	625	t-Bu-	
	626	n-C ₅ H ₄	
	627		
30	628		
35	629		
40	630		
45	631		
50	632		
	633		

55

60

65

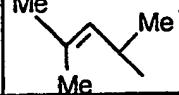
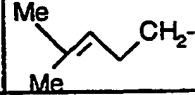
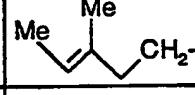
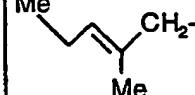
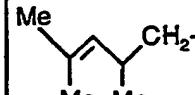
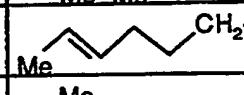
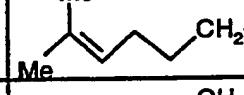
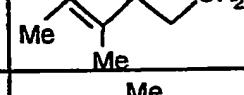
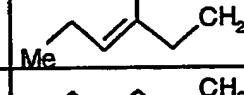
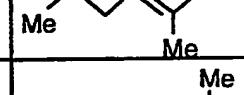
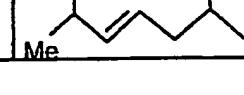
Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
634		5
635		10
636		15
637		20
638		25
639		30
640		35
641		40
642		45
643		50
644		55
645		60
646		65

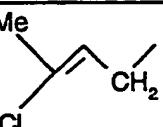
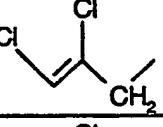
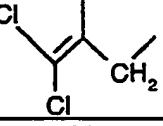
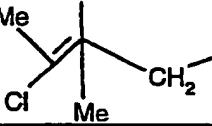
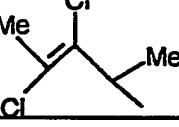
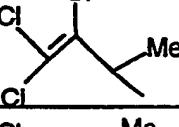
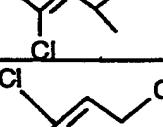
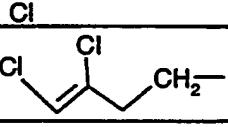
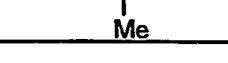
Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
647		
648		
649		
650	NC-CH ₂ -CH ₂ -	
651	CF ₃ -	
652	CF ₃ -CF ₂ -	
653	CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -	
654	CF ₃ -CF ₂ -CH ₂ -	
655	CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -CH ₂ -	
656		
657		
658		
659		
660		
661		
662		

55

60

65

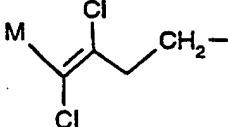
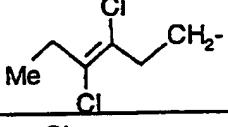
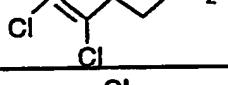
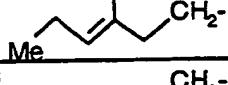
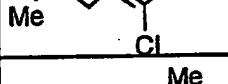
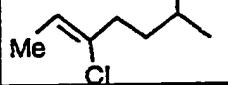
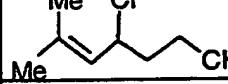
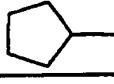
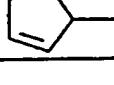
Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
663		5
664		10
665		15
666		20
667		25
668		30
669		35
670		40
671		45
672		50
673		55
674		60
		65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
675		
676		
677		
678		
679		
680		
681		
682		
683		
684		

55

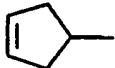
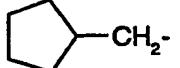
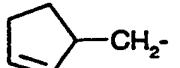
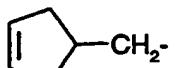
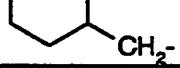
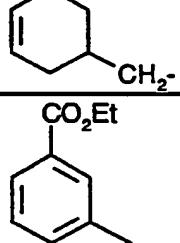
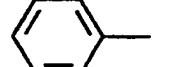
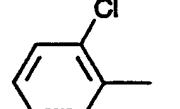
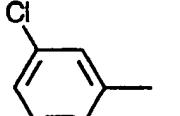
60

65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
685		5
686		10
687		15
688		20
689		25
690		30
691		35
692		40
693	n-C ₇ H ₁₅	
694	n-C ₈ H ₁₇	
695	n-C ₉ H ₁₉	
696	n-C ₁₀ H ₂₁	
697	n-C ₁₁ H ₂₃	45
698	n-C ₁₂ H ₂₅	
699	n-C ₁₃ H ₂₇	
700		50
701		55

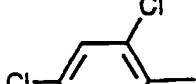
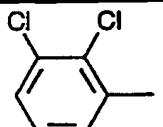
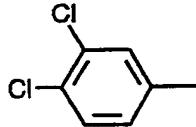
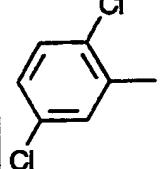
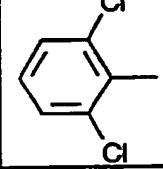
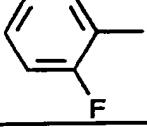
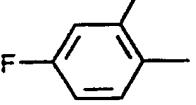
60

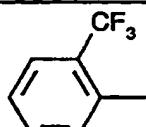
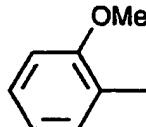
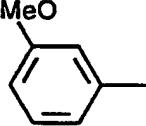
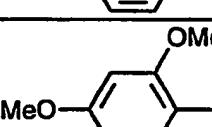
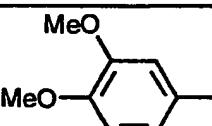
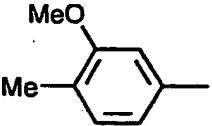
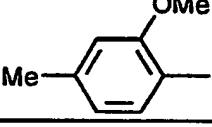
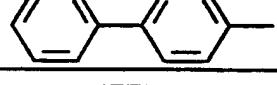
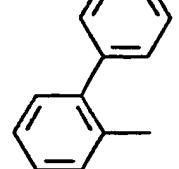
65

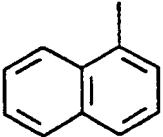
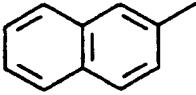
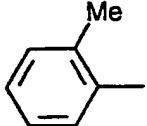
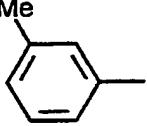
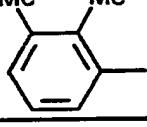
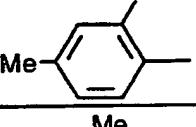
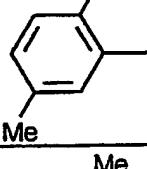
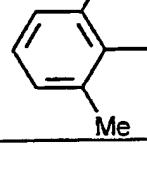
Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
702		
703		
704		
705		
706		
707		
708		
709		
710		
711		
712		
713		

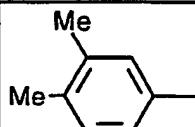
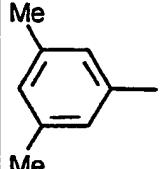
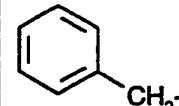
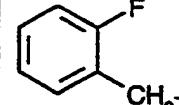
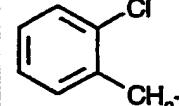
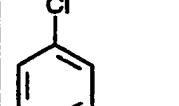
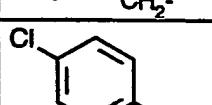
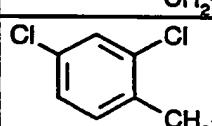
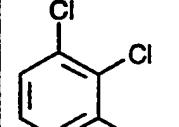
60

65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.	
714			5
715			10
716			15
717			20
718			25
719			30
720			35
721			40
722			45
723			50
			55
			60

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
5 724		
10 725		
15 726		
20 727		
25 728		
30 729		
35 730		
40 731		
45 732		
50 733		
55		

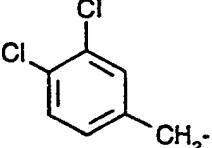
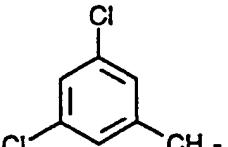
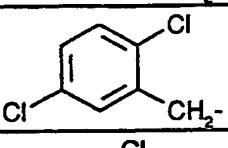
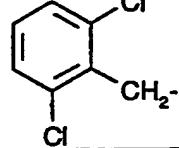
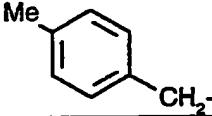
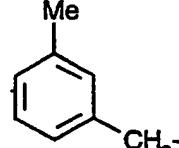
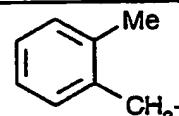
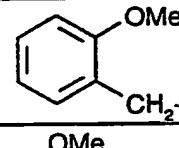
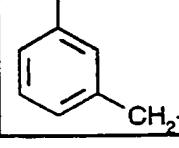
Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
734		5
735		10
736		15
737		20
738		25
739		30
740		35
741		40
742		45
		50
		55
		60
		65

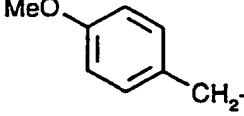
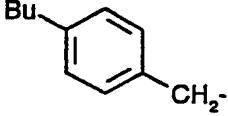
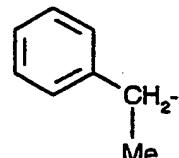
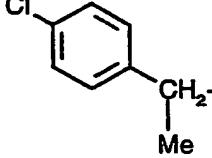
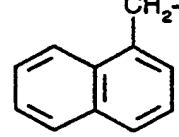
Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
5 743		
10 744		
15 745		
20 746		
25 747		
30 748		
35 749		
40 750		
45 751		

55

60

65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
752		5
753		10
754		15
755		20
756		25
757		30
758		35
759		40
760		45
		50
		55
		60

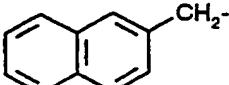
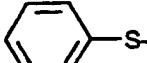
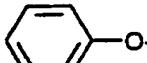
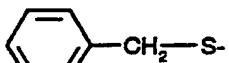
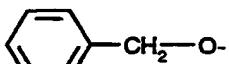
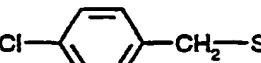
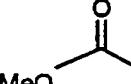
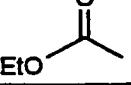
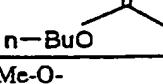
Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
5 761		
10 762		
15 763		
20 764		
25 765		

50

55

60

65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.	
766			5
767			10
768			15
769			20
770			25
771			30
772			35
773			40
774			45
775			50
776			55
777			60
778	Me-O-		
779	Et-O-		
780	n-Pr-O-		
781	n-Bu-O-		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
782	Me-S-CH ₂ -	
5	783	Et-S-CH ₂ -
	784	n-Pr-S-CH ₂ -
10	785	n-Bu-S-CH ₂ -
	786	i-Pr-S-CH ₂ -
	787	n-C ₅ H ₄ -S-CH ₂ -
15	788	Me-S-(CH ₂) ₂ -
	789	Et-S-(CH ₂) ₂ -
	790	n-Pr-S-(CH ₂) ₂ -
20	791	n-Bu-S-(CH ₂) ₂ -
	792	Me-O-CH ₂ -
	793	Et-O-CH ₂ -
25	794	n-Pr-O-CH ₂ -
	795	n-Bu-O-CH ₂ -
	796	n-Pr-O-CH ₂ -
30	797	n-C ₅ H ₄ -O-CH ₂ -
	798	Me-O-(CH ₂) ₂ -
	799	Et-O-(CH ₂) ₂ -
35	800	n-Pr-O-(CH ₂) ₂ -
	801	n-Bu-O-(CH ₂) ₂ -
	802	Ph-S-CH ₂ -
40	803	Ph-O-CH ₂ -
	804	Ph-CH ₂ -S-CH ₂ -
	805	Ph-CH ₂ -O-CH ₂ -
45	806	
50	807	
55		

60

65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
808		5
809		10
810		15
811		20
812		25
813		30
814		35
815		40
816		45
817		50
818		55

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
819		60
820	n-C ₁₇ -H ₃₉	65

B. Prüfung der Schimmelfestigkeit von Anstrichen

Die auf ihre fungizide Wirksamkeit zu prüfende Substanz wird in der gewünschten Konzentration in die (Dispersions)-Farbe mittels eines Dissolvers eingearbeitet. Anschließend wird die Farbe beidseitig auf eine geeignete Unterlage gestrichen.

Um praxisnahe Ergebnisse zu erhalten wird ein Teil der Prüflinge vor dem Test auf Schimmelfestigkeit mit fließendem Wasser (24 h; 20°C) ausgelaugt.

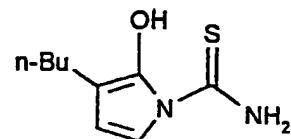
Die so vorbereiteten Prüflinge werden auf einen Agar-Nährboden gelegt. Prüflinge und Nährboden werden mit Pilzsorten kontaminiert. Nach 1- bis 3-wöchiger Lagerung bei 29 ± 1°C und 80 bis 90% rel. Luftfeuchte wird abgemustert. Der Anstrich ist dauerhaft schimmelfest, wenn der Prüfling pilzfrei bleibt oder höchstens einen geringen Randbefall erkennen läßt.

Zur Kontamination werden Pilzsporen folgender neun Schimmelpilze verwendet, die als Anstrichzerstörer bekannt sind oder häufig auf Anstrichen angetroffen werden:

- 15 1. Alternaria tenuis
- 2. Aspergillus flavus
- 3. Aspergillus niger
- 4. Aspergillus ustus
- 5. Cladosporium herbarum
- 20 6. Paecilomyces variotii
- 7. Penicillium citrinum
- 8. Aureobasidium pullulans
- 9. Stachybotrys atra Corda.

25 Die folgende Tabelle V zeigt die Wirkstoffkonzentrationen, bei denen der Anstrichprüfling pilzfrei bleibt (Konzentrationen bezogen auf Feststoffgehalt der Dispersionsfarbe).

Vergleichsbeispiel A:



Vergleichsbeispiel B:

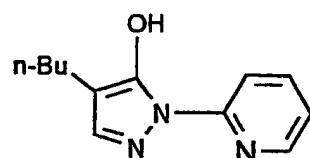


Tabelle V

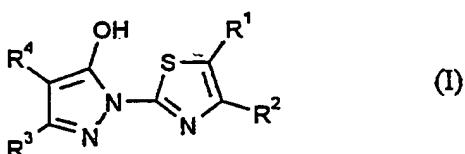
50

	ohne Belastung	nach Wässerung	Verfärbung
Bekannt Bsp. A	0,3 %	> 3 %	keine
Bekannt Bsp. B	0,2 %	0,3 %	0,3 %
erfindungsgemäß			
Bsp. 7	0,6 %	2,0 %	keine

60

Patentansprüche

65 1. Thiazolylpyrazolinonderivate der Formel



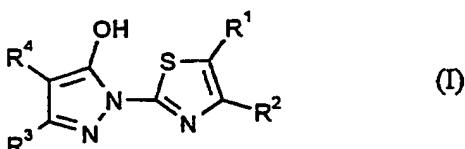
5

in der

R¹, R², R³ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Alkyl oder Halogen stehen und
 R⁴ für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, 10
 Alkyl (Cycloalkyl), Alkenyl (Cycloalkenyl), Alkoxy, Alkylthio, Aralkoxy, Aralkylthio, Aryl, Hetaryl, Aryloxy, Hetaryloxy, Arylthio, Hetarylthio, Alkoxy carbonyl, Alkoxy carbonylalkyl, Cyanoalkyl steht, sowie
 deren Säureadditionsprodukte und Metallsalzkomplexe.

2. Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1, worin

15



20

R¹, R², R³ Wasserstoff oder Methyl,
 R⁴ gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Aralkyl oder Aryl bedeuten.

25

3. Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1, worin

R¹ Wasserstoff,

R², R³ Wasserstoff oder Methyl,

R⁴ gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aryl bedeuten.

30

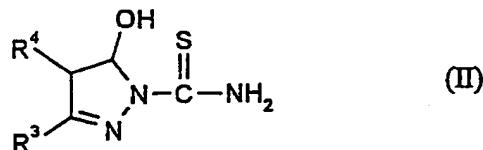
4. Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1, worin

R¹, R² und R³ Wasserstoff,

R⁴ gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl bedeuten.

5. Verfahren zur Herstellung von neuen Thiazolylpyrazolinon-Derivaten der Formel (I) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Thiocarbamoylverbindungen der Formel (II) 35

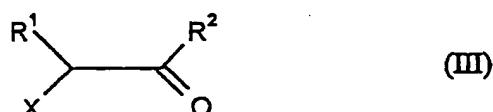
35



40

in denen R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Verbindungen der Formel (III)

45



50

in denen R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben und X für eine Abgangsgruppe steht, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- bzw. Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umgesetzt.

55

6. Verfahren zum Schutz von technischen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch auf die zu schützenden Materialien aufbringt oder mit diesen vermischt.

7. Mittel zum Schutz von technischen Materialien, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1.

8. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1 zum Schützen von Materialien gegen 60
 Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen.

60

65